

10/551 451

JC09 Rec'd PCT/PTO 29 SEP 2005.

DOCKET NO.: 278847US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yasushi SHIRAKI
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HEREWITH
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/04608
INTERNATIONAL FILING DATE: March 31, 2004
FOR: ANTIOXIDANT AND BISAMINOPHENOL DERIVATIVE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2003-099104	02 April 2003
Japan	2003-410630	09 December 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/04608. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PCT/JP2004/004608

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

31.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月 2日

出願番号
Application Number: 特願2003-099104

[ST. 10/C]: [JP2003-099104]

出願人
Applicant(s): 出光石油化学株式会社

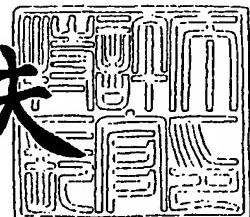
RECEIVED
27 MAY 2004
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3039808

【書類名】 特許願
【整理番号】 IP703
【提出日】 平成15年 4月 2日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 63/133
【発明の名称】 酸化防止剤
【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町1番1号
【氏名】 白木 安司

【特許出願人】

【識別番号】 000183657
【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732
【弁理士】
【氏名又は名称】 大谷 保

【選任した代理人】

【識別番号】 100081765
【弁理士】
【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0000936
【包括委任状番号】 0000758

【ブルーフの要否】 要

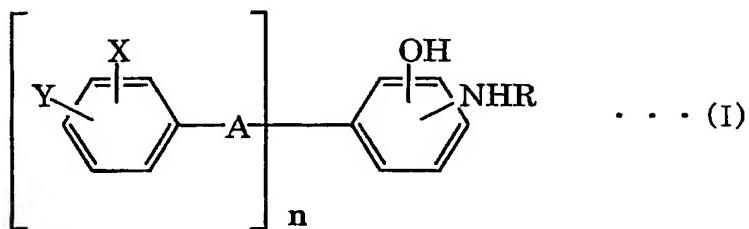
【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化防止剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)

【化 1】



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、Xは水素原子又はOH基、Yは水素原子又はNHR、Aは直接結合、-O-、-NH-、-SO₂-、-CH₂-又は-C(CH₃)₂-を示し、一つのベンゼン環にOH基とNHR基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、nは0又は1を示すが、nが0でRが水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤。

【請求項 2】 プラスチック用、ゴム用又は石油製品用である請求項 1 記載の酸化防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規な酸化防止剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、芳香環上の隣接した位置にヒドロキシル基とアミノ基又はモノアルキルアミノ基とが導入されてなる芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなり、酸化防止効果に優れ、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適な酸化防止剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、酸化防止剤は、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品、食品など、様

々な分野に広く用いられており、その使用の主な目的は、これら各種製品が酸素により望ましくない変化を受けるのを抑制することである。

このような酸化防止剤としては各種のものがあるが、その中で、ラジカル連鎖禁止剤（一次酸化防止剤）は、自動酸化において発生するラジカルを捕捉し、ラジカル発生を抑制して、ラジカル連鎖を切断するもので、2, 6-ジ-tertブチル-p-クレゾールで代表されるヒンダードフェノール系化合物や、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンで代表されるアミン系化合物などが主流である。また、酸化防止剤の中で過酸化物分解剤（二次酸化防止剤）は、自動酸化で生成する過酸化物を不活性な化合物に分解して連鎖反応への寄与を切断するもので、硫黄系やリン系化合物が最もよく用いられている。この過酸化物分解剤と前記のラジカル連鎖禁止剤とを併用することにより、互いに相乗効果を發揮することが知られている。

【0003】

前記一次酸化防止剤においては、一般的にアミン系化合物の方がフェノール系化合物に比べて抗酸化能が高いが、酸化生成物の色が濃いために、アミン系化合物は、ゴム製品など着色が問題とならない分野に用いられている。

ゴム製品に用いられるアミン系酸化防止剤の代表的なものとしては、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（通称3C）、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（通称6C）などがある。

また、p-アミノフェノール誘導体とアニリンなどから得られる高分子量のジアミンも知られている（例えば、特許文献1参照）。

一方、フェノール系酸化防止剤の代表的なものとしては、一核体の2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（通称BHT）、二核体の2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)（通称2246）、四核体のテトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名「Irganox 1010」）などがある。

【0004】

このような酸化防止剤に対しては、少量の添加でより高い抗酸化能を発揮するものが望まれている。また、揮発性、移行性、抽出性などに関して、低分子量酸化防止剤よりも、高分子量酸化防止剤の方が優れており、特にプラスチック分野においては、高分子量酸化防止剤が使用される傾向にある。

ところで、芳香環上にヒドロキシル基とアミノ基とが隣接して導入されてなる二核体の芳香族化合物は、これまで、耐熱性や電気絶縁性などに優れるポリベンゾオキサゾールの原料として積極的に研究がなされてきたが、その抗酸化能についての知見は、ほとんどないのが実状である。

【0005】

【特許文献1】

特開昭53-103429号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、高い抗酸化能を有し、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適に用いられる新規な酸化防止剤を提供することを目的とするものである。

【0007】

【発明を解決するための手段】

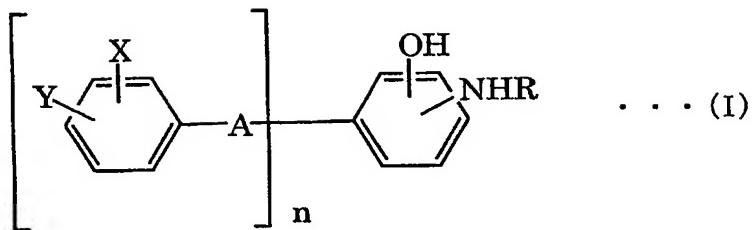
本発明者は、前記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、芳香環上の隣接した位置に存在するヒドロキシル基とアミノ基又はモノアルキル置換アミノ基の分子内インターラクションに着目し、特定の構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体により、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式 (I)

【0008】

【化2】



【0009】

(式中、Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、Xは水素原子又はOH基、Yは水素原子又はNHR、Aは直接結合、-O-、-NH-、-SO₂-、-CH₂-又は-C(CH₃)₂-を示し、一つのベンゼン環にOH基とNHR基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、nは0又は1を示すが、nが0でRが水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤、及び

(2) プラスチック用、ゴム用又は石油製品用である上記(1)の酸化防止剤、を提供するものである。

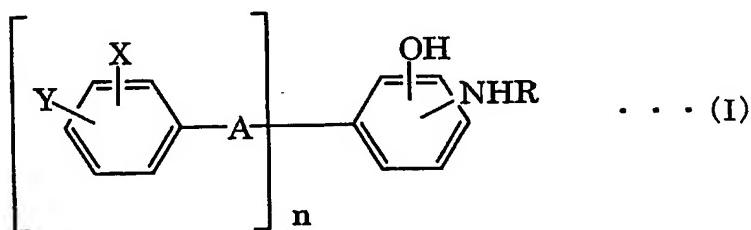
【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の酸化防止剤は、一般式(I)

【0011】

【化3】



【0012】

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなるものである。

前記一般式(I)において、Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、

Xは水素原子又はOH基、Yは水素原子又はNHRを示す。ここで、Rのうちの炭素数1～20のアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基、各種イコシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基などが挙げられる。これらの中で炭素数1～10のアルキル基が好ましい。

Aは、直接結合、-O-、-NH-、-SO₂-、-CH₂-または-C(CH₃)₂-を示し、一つのベンゼン環にOH基とNHR基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。nは0又は1を示すが、nが0でRが水素原子であることはない。

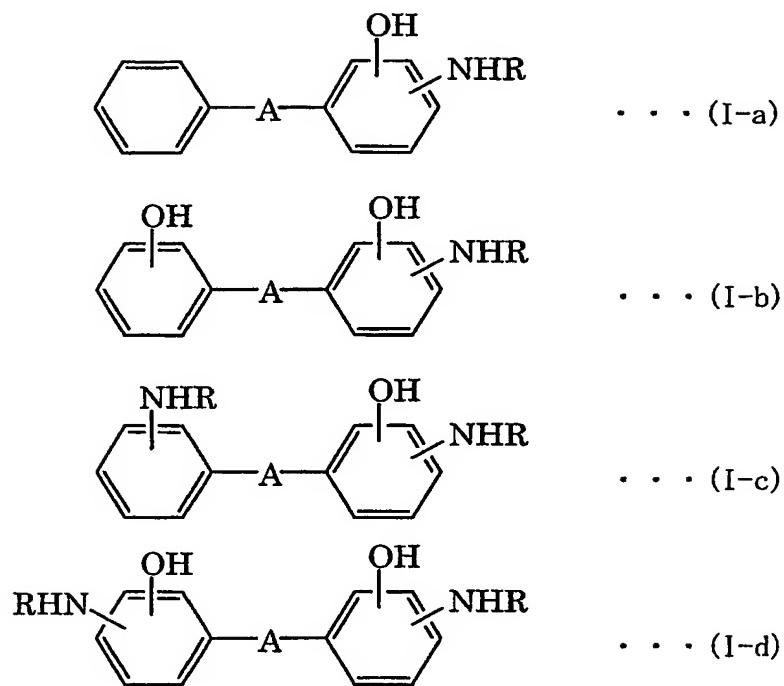
【0013】

前記一般式(I)においては、nが0である化合物としては、例えば2-メチルアミノフェノール、2-エチルアミノフェノール、2-n-プロピルアミノフェノール、2-イソプロピルアミノフェノール、2-n-ブチルアミノフェノール、2-イソブチルアミノフェノール、2-n-又はイソペンチルアミノフェノール、2-n-又はイソヘキシルアミノフェノール、2-n-又はイソヘプチルアミノフェノール、2-n-又はイソオクチルアミノフェノール、2-n-又はイソノニルアミノフェノール、2-n-又はイソデシルアミノフェノールなどが挙げられる。

前記一般式(I)において、nが1である化合物としては、例えば一般式(I-a)～一般式(I-d)

【0014】

【化4】



【0015】

(式中、R及びAは、前記と同じであり、一つのベンゼン環にOH基とNHR基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。)で表される化合物が挙げられる。

前記一般式(I-a)で表される化合物としては、例えば3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニル、3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニル、4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニル、2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニル、2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニル、3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニル、3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニル、3-アミノ-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、3-アミノ-2-ヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-2-ヒドロキシジフェニルエーテル、3-

—アミノ—4—ヒドロキシジフェニルアミン、3—アルキルアミノ—4—ヒドロキシジフェニルアミン、4—アミノ—3—ヒドロキシジフェニルアミン、4—アルキルアミノ—3—ヒドロキシジフェニルアミン、2—アミノ—3—ヒドロキシジフェニルアミン、2—アルキルアミノ—3—ヒドロキシジフェニルアミン、3—アミノ—2—ヒドロキシジフェニルアミン、3—アルキルアミノ—2—ヒドロキシジフェニルスルホン、3—アルキルアミノ—4—ヒドロキシジフェニルスルホン、4—アミノ—3—ヒドロキシジフェニルスルホン、4—アルキルアミノ—3—ヒドロキシジフェニルスルホン、2—アミノ—3—ヒドロキシジフェニルスルホン、2—アルキルアミノ—3—ヒドロキシジフェニルスルホン、3—アルキルアミノ—2—ヒドロキシジフェニルスルホン、3—アミノ—4—ヒドロキシジフェニルメタン、3—アルキルアミノ—4—ヒドロキシジフェニルメタン、4—アルキルアミノ—3—ヒドロキシジフェニルメタン、2—アミノ—3—ヒドロキシジフェニルメタン、2—アルキルアミノ—3—ヒドロキシジフェニルメタン、3—アミノ—2—ヒドロキシジフェニルメタン、3—アルキルアミノ—2—ヒドロキシジフェニルメタン、2—フェニル—2—(3—アミノ—4—ヒドロキシフェニル)プロパン、2—フェニル—2—(3—アルキルアミノ—4—ヒドロキシフェニル)プロパン、2—フェニル—2—(4—アミノ—3—ヒドロキシフェニル)プロパン、2—フェニル—2—(4—アルキルアミノ—3—ヒドロキシフェニル)プロパン、2—フェニル—2—(2—アミノ—3—ヒドロキシフェニル)プロパン、2—フェニル—2—(2—アルキルアミノ—3—ヒドロキシフェニル)プロパン、2—フェニル—2—(3—アミノ—2—ヒドロキシフェニル)プロパン、2—フェニル—2—(3—アルキルアミノ—2—ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

【0016】

前記一般式(I-b)で表される化合物としては、例えば3—アミノ—3'，4—ジヒドロキシジフェニル、3—アルキルアミノ—3'，4—ジヒドロキシジフェニル、3—アミノ—4，4'—ジヒドロキシジフェニル、3—アルキルア

ミノー4, 4' -ジヒドロキシジフェニル、4-アミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニル、4-アルキルアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニル、4-アミノ-3, 4' -ジヒドロキシジフェニル、4-アルキルアミノ-3, 4' -ジヒドロキシジフェニル、3-アミノ-3' , 4-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-3' , 4-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-4 , 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アルキルアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-3, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アルキルアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-3' , 4-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アルキルアミノ-3' , 4-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アルキルアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アミノ-3, 4' -ジヒドロキシジフェニルアミン、4-アルキルアミノ-3, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アルキルアミノ-3' , 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アルキルアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アルキルアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アミノ-3, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-アルキルアミノ-3, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アミノ-3' , 4-ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アルキルアミノ-3' , 4-ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アルキルアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アルキルアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-3, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、4-アルキルアミノ-3, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、2-(3-アミノ-4-ヒ

ドロキシフェニル) - 2 - (3' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (3 - アルキルアミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (3 - アルキルアミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4' - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (4 - アルキルアミノ - 3 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (4' - ヒドロキシフェニル) プロパンなどが挙げられる。

【0017】

前記一般式 (I-c) で表される化合物としては、例えば3, 3' - ジアミノ - 4 - ヒドロキシジフェニル、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシジフェニル、3, 4' - ジアミノ - 4 - ヒドロキシジフェニル、3, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシジフェニル、3', 4 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシジフェニル、3', 4 - ジ (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシジフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3 - ヒドロキシジフェニル、4, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノ - 4 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノ - 4 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3', 4 - ジ (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3', 4 - ジ (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノ - 3 - ヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノ - 4 - ヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' - ジ (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシジフェニルアミン、3, 4' - ジアミノ - 4 - ヒドロキシジフェニルアミン、3, 4' - ジ (アルキルアミノ) - 4 - ヒドロキシジフェニルアミン、3', 4 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシジフェニルアミン、3', 4 - ジ (アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシジフェニルアミン

、4, 4' -ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、4, 4' -ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' -ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' -ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4' -ジアミノ-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4' -ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3', 4-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、3', 4-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' -ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' -ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3, 4' -ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルメタン、3', 4-ジアミノ-3-ヒドロキシジフェニルメタン、3', 4-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルメタン、3', 4-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルメタン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3'-アルキルアミノフェニル)-2-(3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アルキルアミノフェニル)-2-(3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3'-アルキルアミノフェニル)-2-(4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アルキルアミノフェニル)-2-(4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

【0018】

前記一般式(I-d)で表される化合物としては、例えば3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニル、3, 3' -ジ(アルキルアミノ)-4, 4' -ジヒドロキシジフェニル、4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシ

ジフェニル、4, 4' -ジ(アルキルアミノ) -3, 3' -ジヒドロキシジフェニル、2, 2' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニル、2, 2' -ジ(アルキルアミノ) -3, 3' -ジヒドロキシジフェニル、3, 3' -ジアミノ-2, 2' -ジヒドロキシジフェニル、3, 3' -ジ(アルキルアミノ) -2, 2' -ジヒドロキシジフェニル、3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' -ジ(アルキルアミノ) -4, 4' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' -ジ(アルキルアミノ) -3, 3' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2' -ジ(アルキルアミノ) -3, 3' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' -ジアミノ-2, 2' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' -ジ(アルキルアミノ) -2, 2' -ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' -ジ(アルキルアミノ) -4, 4' -ジヒドロキシジフェニルアミン、4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルアミン、4, 4' -ジ(アルキルアミノ) -3, 3' -ジヒドロキシジフェニルアミン、2, 2' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルアミン、2, 2' -ジ(アルキルアミノ) -3, 3' -ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' -ジアミノ-2, 2' -ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' -ジ(アルキルアミノ) -2, 2' -ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' -ジヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' -ジ(アルキルアミノ) -4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' -ジ(アルキルアミノ) -4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジ(アルキルアミノ) -3, 3' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2' -ジ(アルキルアミノ) -3, 3' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノ-2, 2' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' -ジ(アルキルアミノ) -2, 2' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' -ジ(アルキルアミノ) -4, 4' -ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノ-3

, 3' -ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' -ジ(アルキルアミノ) -3 , 3' -ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2' -ジ(アルキルアミノ) -3, 3' -ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' -ジアミノ-2, 2' -ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3' -ジ(アルキルアミノ) -2, 2' -ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス[3-(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス(4-(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス[4-(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス(2-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス[2-(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-2-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス[3-(アルキルアミノ)-2-ヒドロキシフェニル] プロパンなどが挙げられる。

【0019】

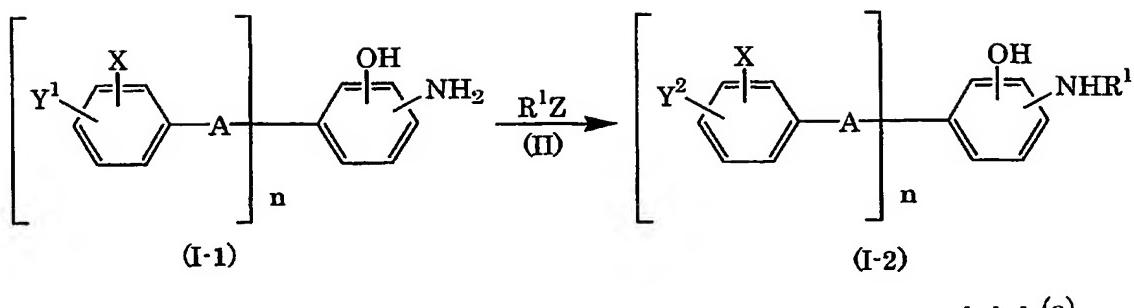
これらの例示化合物におけるアルキルアミノ基のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-又はイソペンチル基、n-又はイソヘキシル基、n-又はイソヘプチル基、n-又はイソオクチル基、n-又はイソデシル基などを挙げることができる。

次に本発明の芳香族ヒドロキシアミン誘導体の製造方法について説明する。

一般式(I)において、Rが炭素数1～20のアルキル基である一般式(I-2)で表される化合物は、例えば下記の反応式(a)に従って製造することができる。

【0020】

【化5】



- - - (a)

【0021】

(式中、R¹は炭素数1～20のアルキル基、Y¹は水素原子又はNH₂基、Y²は水素原子又はNHR¹、Zはハロゲン原子を示し、X、A及びnは前記と同じ意味であり、一つのベンゼン環にOH基とNH₂基又はNHR¹基とが導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。)

適当な溶媒、例えばジメチルホルムアミドなどの溶媒中において、ほぼ化学量論的な割合の一般式（I-1）で表される芳香族ヒドロキシアミン誘導体と、一般式（II）で表されるアルキルハライド（例えばアルキルクロリド、アルキルブロミド、アルキルヨージドなど）とを、ハロゲン化水素捕捉剤の存在下に、通常0～100℃、好ましくは10～60℃の範囲の温度で反応させることにより、N-モノアルキル置換体の一般式（I-2）で表される芳香族ヒドロキシアミン誘導体が得られる。

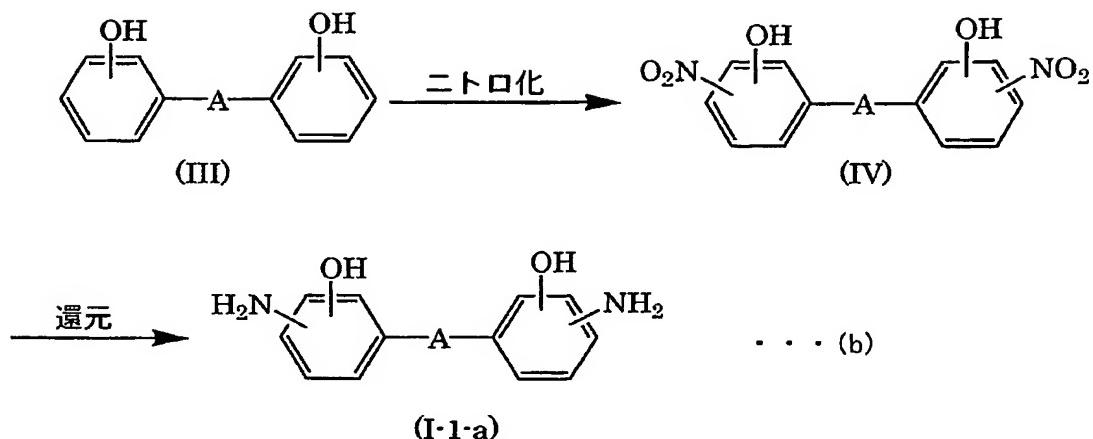
[0022]

前記ハロゲン化水素捕捉剤としては、無機塩基化合物及び有機塩基化合物を用いることができる。無機塩基化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどが挙げられ、有機塩基化合物としては、例えばトリエチルアミンなどの第三級アミン、ピリジン、ピコリンなどが挙げられる。

また、一般式 (I-1-a) で表されるビスアミノフェノール体は、例えば下記の反応式 (b) に従って製造することができる。

[0 0 2 3]

【化6】



[0024]

[式中、一般式 (IV) におけるOH基とNO₂基、及び一般式 (I-1-a) におけるOH基とNH₂とは、隣接した位置に存在する。Aは前記と同じである。]

]

ニトロ化反応に対して不活性である適当な溶媒、例えばジクロロメタンなどの溶媒中において、一般式 (III) で表されるビスフェノール体を、硝酸などのニトロ化剤により、通常-30～30℃、好ましくは0℃～室温において1～10時間程度ニトロ化して、一般式 (IV) で表されるビスニトロフェノール体を得る。このニトロ化反応において、ヒドロキシル基は電子供与性基であることから、ニトロ基は、通常ヒドロキシル基に対して、o一位とp一位に導入される。したがって、ヒドロキシル基に対して、p一位に二価の基であるAが結合している場合、特に高い選択率でo-ニトロフェノール体が得られる。

〔0025〕

次いで、このビスニトロフェノール体(IV)を、適当な溶媒、例えばアルコール系溶媒中において、還元触媒の存在下、水素ガスなどの還元剤により還元処理する。前記還元触媒としては、例えばパラジウム／カーボン、ニッケルや白金などの金属触媒をアルミナ、シリカゲル、ゼオライトなどに担持させたものなどを用いることができる。還元処理は、通常0.1～10MPaの圧力下、常温～100℃程度の温度にて1～20時間程度行われる。このようにして、一般式(I-1-a)で表されるビスマミノフェノール体が得られる。

前記一般式（I）で表される芳香族ヒドロキシアミン誘導体は、高い抗酸化能を有し、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品（潤滑油や燃料油など）などの酸化防止剤として用いられる。

【0026】

【実施例】

次に、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例等によって限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例において、抗酸化能は次の測定による酸素吸収開始時間より判定した。

(抗酸化能の測定方法)

テトラリン50gに試料0.05モルと重合開始剤のAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）0.02g（0.12ミリモル）を添加し、室温下で攪拌し、完全に溶解させた。この液をJIS K2287に準拠し、酸化安定度試験機で測定した。なお、酸化安定度試験は酸素圧0.7MPa下で100℃の条件を行い、酸素圧が5%低下した時間を酸素吸収開始時間とした。

【0027】

実施例1（2-(イソプロピルアミノ)フェノールAの合成）

窒素置換した100mlのフラスコにo-アミノフェノール12g（109.92ミリモル）とジメチルホルムアミド（DMF）を60ml添加し、室温下で攪拌し溶解させた。次いで該溶液に、2-ヨードプロパン22.4g（132ミリモル）（2-ヨードプロパン/o-アミノフェノール モル比1.2）、および触媒として炭酸水素カリウム（KHCO₃）を11.4g（114ミリモル）を添加し、室温下で5時間攪拌した。5時間反応後は反応液に水を50ml添加し反応を終了させた。

o-アミノフェノールの転化率は72%であり、得られたN-アルキル化物のモノ体の選択率（モノ体とジ体の中のモノ体の比率）は73%であった。

得られた水の入った生成液を酢酸エチル50mlで3回抽出し、抽出した有機層をMgSO₄で乾燥させた。その後、蒸発器で濃縮し、濃縮液にヘキサンを加えて未反応のo-アミノフェノールを析出させた。これを吸引濾過により結晶を

除去し、濾液に水を添加して生成物の2-(イソプロピルアミノ)フェノールを析出させた。生成物の2-(イソプロピルアミノ)フェノール純度は96.4%であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は370分であった。

【0028】

実施例2 (2-(イソプロピルアミノ)フェノールBの合成)

実施例1において2-ヨードプロパン/o-アミノフェノール モル比を1.0とし、3時間かけて2-ヨードプロパンを滴下し、その後2時間室温下で攪拌した以外は、実施例1と同様に行った。

o-アミノフェノールの転化率は58%であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は99%、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は370分であった。

【0029】

実施例3 (2-(sec-ブチルアミノ)フェノールの合成)

実施例1において2-ヨードプロパンの代わりに2-ヨードブタンを用いた以外は、実施例1と同様の反応を行った。o-アミノフェノールの転化率は48%であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は100%であった。

反応後の後処理は、酢酸エチル濃縮液にヘキサンを加えて攪拌し、吸引濾過により固体物(未反応のo-アミノフェノール)と濾液に分離し、濾液のヘキサン層を水洗し、更に未反応のo-アミノフェノールを分離した。

濾液にはメタノールを添加しヘキサン層(未反応の2-ヨードブタンを含む)とメタノール層に分離した。メタノール層を蒸発乾固すると生成物の2-(sec-ブチルアミノ)フェノールが得られた。

得られた2-(sec-ブチルアミノ)フェノールの純度は99.2%であった。o-アミノフェノールの転化率は50%であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は100%、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は300分であった。

【0030】

実施例4 (2-(1-メチルベンチルアミノ)フェノールの合成)

実施例3において2-ヨードブタンの代わりに2-ヨードヘキサンを用いた以

外は、実施例3と同様の反応を行った。o-アミノフェノールの転化率は93%であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は41%であった。

抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は320分であった。

【0031】

実施例5 (2-(1-メチルペニチルアミノ)フェノールの合成)

実施例4において2-ヨードヘキサン/o-アミノフェノール モル比を0.8とし、4.5時間かけて2-ヨードヘキサンを滴下し、その後0.5時間室温で攪拌した以外は、実施例4と同様に行った。o-アミノフェノールの転化率は71%であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は86%であった。

抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は320分であった。

【0032】

実施例6 (3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルの合成)

200m1の4口フラスコにジクロロメタン50m1と4, 4' -ジヒドロキシジフェニル9g (4.8ミリモル) を加え、冷却して温度を0℃以下に設定した。その後反応温度を0~5℃の範囲に調整しながら60質量%硝酸水溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後も更に3時間、0~5℃に温度を調整しながら反応を続行した。反応終了後は反応液に水を50m1加え反応を終了させた。

水の入った生成液はNaOH水で中和した。中和液はオレンジ色の透明液体であった。この液を2層に分離し、水層は塩酸水で酸性(pH5)にし黄色の沈殿物を得た。この沈殿物を先の油層と混合し、DMFを添加しジクロロエタンを抽出した。4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' -ジニトロジフェニルの収率は96%であった。得られた4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' -ジニトロジフェニル3g (10.9ミリモル) と5質量%Pd/C0.2gとメタノール60m1を100m1のオートクレープに仕込み、0.7MPaの水素圧下、90℃で加熱した。2時間後の水素吸収が停止し反応が終了した。反応終了後は反応液にテトラヒドロフラン(THF)を50m1添加し、反応生成物を完全に溶解させた後、触媒を濾別した。その後エバボレートによりメタノールとTHFを除去し生成物を得た。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は240分であった。

【0033】

実施例7 (2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンの合成)

実施例6において4, 4'-ジヒドロキシジフェニルの代わりに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を使用した以外は実施例6と同様の反応を行った。なお、反応終了後は、反応液に水を50ml加え反応を終了させた。その後生成液を取り出し、NaHCO₃液で中和し、メタノールを50ml添加した。

このメタノール溶液をエバポレーター濃縮するとジクロロメタンが除去され、生成物が沈殿するので、固体物を濾過分離し、メタノールで洗浄後乾燥した。

2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ニトロフェニル)プロパンの収率は98%であった。この化合物の水素添加反応を実施例6と同様に行い、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを得た。

抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は280分であった。

【0034】

実施例8 (4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ(イソプロピルアミノ)ジフェニルの合成)

実施例1において0-アミノフェノールの代わりに3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルを用いた以外は実施例1と同様に行った。4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ(イソプロピルアミノ)ジフェニルの収率は30%であった。

また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は450分であった。

【0035】

実施例9 (2, 2-ビス[3-(イソプロピルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル]プロパンの合成)

実施例1において、0-アミノフェノールの代わりに2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いた以外は、実施例1と同様に行った。2, 2-ビス[3-(イソプロピルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル]プロパンの収率は30%であった。

また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は520分であった。

【0036】**比較例1**

市販のo-アミノフェノールについて抗酸化能を判定した。酸素吸收開始時間は180分であった。

【0037】**比較例2**

市販の2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）について抗酸化能を判定した。酸素吸收開始時間は180分であった。

【0038】**比較例3**

市販のN-モノイソプロピルアニリンについて抗酸化能を判定した。酸素吸收開始時間は120分であった。

【0039】**比較例4**

市販のN-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（3C）について抗酸化能を判定した。酸素吸收開始時間は160分であった。

【0040】**【発明の効果】**

本発明の酸化防止剤は、芳香環上の隣接した位置にヒドロキシル基とアミノ基又はモノアルキル置換アミノ基が存在する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなり、分子内の前記ヒドロキシル基とアミノ基のインターラクションによって、優れた抗酸化能を有し、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品などに好適に用いられる。

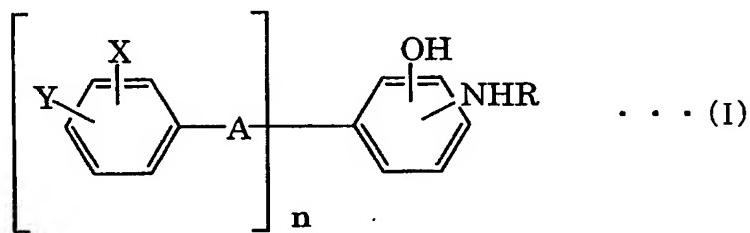
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い抗酸化能を有し、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適に用いられる新規な酸化防止剤を提供すること。

【解決手段】 一般式 (I)

【化1】



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基、Xは水素原子又はOH基、Yは水素原子又はNHR、Aは直接結合、-O-、-NH-、-SO₂-、-CH₂-又は-C(CH₃)₂-を示し、一つのベンゼン環にOH基とNHRが導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、nは0又は1を示すが、nが0でRが水素原子であることはない。)

表示される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤である。

【選択図】 なし

特願 2003-099104

出願人履歴情報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 2000年 6月30日

[変更理由] 住所変更

住所 東京都墨田区横網一丁目 6番1号
氏名 出光石油化学株式会社